第28卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.5
2016年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2016

不同腐蚀环境中几种典型涂层在玻璃钢表面的附着力研究

张寒露[1,2] 范育京[1] 唐聿明[1] 曹京宜[2] 左 禹[1]

1. 北京化工大学材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室 北京 100029;
2. 海军涂料分析检测中心 北京 102442

摘要: 利用加速腐蚀实验、附着力测试、红外光谱分析等手段，研究了几种典型涂层与环氧玻璃钢底材的附着力及其影响因素。玻璃钢与环氧涂层的附着力与玻璃钢表面的粗糙度和润湿性能有关，当玻璃纤维布外露时，涂层附着力最高；240#砂纸打磨底材后涂层附着力高于60#及600#砂纸打磨底材的涂层附着力。不同涂层在玻璃钢表面的附着力与涂层中主要官能团的极性有关，含有极性较强的多卤素键的氟碳树脂漆表现出较强的附着力；与环氧涂层相比，聚氨酯涂层和聚硅氧烷涂层除含有与环氧涂层相同的酯键、醚键外，还因含有氨酯键、硅氧键等极性键，显示出较高的附着力。对比40 ℃浸泡实验、盐雾实验和湿热实验的结果，40 ℃浸泡实验对涂层附着力降低的影响更大；红外光谱分析表明，40 ℃浸泡与盐雾实验相比涂层内部的分子降解程度更明显。

关键词: 玻璃钢 涂层 附着力 表面状态 腐蚀环境

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0443-06

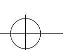
Adhesion Between FRP and Several Typical Coatings in Different Corrosive Environments

ZHANG Hanlu[1,2], FAN Yujing[1], TANG Yuming[1], CAO Jingyi[2], ZUO Yu[1]

1. Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Navy Coatings Analysis and Detection Center, Beijing 102442, China

Abstract: The adhesion force of several typical coatings on glass fiber reinforced plastics (FRP) and the relevant affecting factors was studied with methods of accelerated corrosion tests, adhesion testing and infrared spectroscopy. The adhesion force between FRP and coatings was related to the roughness and wettability of the FRP surface. The highest adhesion was obtained when the glass fiber clothes outcrop on the FRP surface. The FRP surface being polished with emery paper 240# showed higher adhesion for coatings rather than those with emery papers 60# and 600# respectively. In general, the adhesion of different coatings was related to the polarity of the functional groups in the coatings. Fluorocarbon resin coating which contains halogen- bonds of strong polarity showed higher adhesion. Compared with epoxy coating, both of the polyurethane coating and polysiloxane coating contain not only the ester- and ether-bonds similar to the epoxy coating, but also the urethane-, silicon oxygen- and other polar-bonds, leading to higher adhesion. Results of series

定稿日期: 2016-01-20
作者简介: 张寒露，女，1980年生，博士，工程师
通讯作者: 左禹，E-mail: zuoy@mail.buct.edu.cn，研究方向为金属局部腐蚀，表面保护与涂层技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.389



comparative tests revealed that after immersion test in 3.5%NaCl solution at 40 ℃ the adhesion force between FRP and coatings decreased faster than those after salt fog test and damp heat test. Correspondingly, the infrared spectroscopy of the tested coatings showed that the molecular degradation in the coatings was more severe after immersion test than after salt fog test.

Key words: FRP, coating, adhesion force, surface condition, corrosive environment

1 前言

玻璃钢复合材料 (FRP) 因其具有质轻、高强、耐蚀、无磁等优点，广泛应用于汽车、造船、化工、国防等领域。玻璃钢材料以往很少进行表面涂装处理，但近年来随着对玻璃钢制品的高质量和多功能化要求，特别是航空、航天、船舶、交通等领域对玻璃钢等复合材料的需求迅速增大，对玻璃钢表面进行进一步涂装的工程应用日益广泛[1,2]。玻璃钢表面的涂层常常会发生开裂、老化、附着力不佳、剥离等问题，但与金属表面的涂层相比，对玻璃钢表面涂层失效过程和失效机制的研究不多。周诗彪[3]和刘雄亚[4]等分别通过在玻璃钢构件表面涂覆丙烯酸涂层或聚三氟乙烯涂层，有效改善了玻璃钢的耐老化、耐腐蚀性能。热塑性丙烯酸纤维素聚酯漆作为汽车、摩托车玻璃钢构件的面漆，与基体树脂粘合牢固，保护效果良好[5]。刘丽红等[6]研究了玻璃钢天线罩聚氨酯涂层在典型自然环境中的老化行为，对于聚氨酯涂层来说，西沙海洋环境最为恶劣，万宁湿热环境其次，高原环境影响最轻；在相同环境中，工艺玻璃钢板/雷达罩底漆/浅灰航天用聚氨酯漆耐候性能优于工艺玻璃钢板/环氧聚酰胺/弹性聚氨酯磁漆耐侯性能，西沙的高温、高湿、强太阳辐射加速了涂层的老化，拉萨主要涂层老化环境因素是强太阳辐射。另一方面，玻璃钢材料的表面张力一般小于100 mN/cm，属于低表面能材料，具有不易附着的涂装特性[5,7]。Heshmati等[8]研究了温度、湿度、湿热条件和紫外辐射等环境因素对玻璃钢/钢接头结合强度及耐久性的影响，并分析了相关的机理。Iovinella等[9]研究了混凝土表面粗糙度对玻璃钢附着力的影响，通过喷砂、锤击、石轮打磨和钢丝刷洗4种方式获得不同的表面粗糙度，结果表明，喷丸表面与玻璃钢的结合力最强，达到24 kN，锤击表面的结合力为19 kN，其它两种表面处理方法的结合力与未处理的混凝土表面相近，在15~17 kN之间。Coelho等[10]近期针对玻璃钢与混凝土的结合强度的研究进行了评述。但关于玻璃钢表面与有机涂层的结合强度及其影响因素，相关的研究报道很少。

本文通过加速腐蚀实验、附着力测试、红外光谱分析等手段，研究了影响典型涂层与FRP底材附着力的因素，探讨了表面粗糙度、涂层种类和腐蚀环境等因素对玻璃钢/涂层体系的附着力的影响。

2 实验方法

底材为玻璃纤维增强塑料 (玻璃钢)，由乙烯基3201环氧树脂和玻璃纤维制成，样片尺寸为7 mm×6 mm×3 mm。玻璃钢表面分别用60#、240#或600#砂纸打磨，然后用酒精、丙酮清洗。

使用的涂料包括环氧涂料、聚氨酯涂料、乙烯基涂料、聚硅氧烷涂料和氟碳树脂类涂料 (海军涂料分析检测中心提供)，主要配方为：EP503玻璃钢环氧漆中A组分为双酚A环氧树脂，B组分为聚酰胺；Inter870白色聚氨酯漆中A组分为缩脲聚氨酯，B组分为羟基丙烯酸；乙烯基漆中A组分为乙烯基环氧树脂，B组分为聚酰胺；聚硅氧烷漆中A组分为聚硅氧烷基环氧树脂，B组分为聚酰胺；氟碳树脂漆中A组分为羟基氟碳树脂，B组分为缩脲聚氨酯。用于表面接触角和粗糙度测试的试样，表面经不同型号砂纸打磨后，用刷子清除杂质，待测；用于附着力测试试样，玻璃钢表面经不同型号砂纸打磨后，用酒精、丙酮清洗，刷涂两道EP503玻璃钢环氧漆，漆膜厚度在80 μm左右；用于不同种类涂层和不同腐蚀环境的试样，玻璃钢表面经240#砂纸打磨后，经酒精、丙酮清洗，分别刷涂2道涂层，厚度80 μm左右。

对试样分别进行了40 ℃的3.5%NaCl溶液浸泡实验，5%NaCl、35 ℃盐雾实验 (Q-FOG盐雾腐蚀试验箱) 和60 ℃、95% RH湿热实验 (HC-302k恒温恒湿试验箱) 。采用ProsiTest拉开法附着力仪测量试验前后的涂层附着力[11]，采用OCA-20视频光学接触角测量仪测试基体在用不同砂纸打磨后的接触角并计算表面能，分析涂层在基体表面的润湿能力，采用R1006粗糙度计测试基体在用不同砂纸打磨后基体表面的粗糙度，平行试样不少于6件。对部分试样采用BRUKER TENSOR-27傅立叶变换红外光谱仪测试了实验前后的红外光谱。



3 结果与讨论

3.1 不同打磨方式对玻璃钢表面环氧涂层附着力的影响

分别用酒精、丙酮处理采用60#砂纸、240#砂纸、600#砂纸打磨后的玻璃钢试板以及露出玻璃纤维布的试板，然后表面涂刷环氧漆，在常温干燥15 d后进行拉开法测试，结果如表1所示。

从表1中可以看出，露玻璃纤维布的玻璃钢底材刷漆后具有最高的涂层附着力，平均值达到2.74 MPa，而使用240#砂纸打磨后，底材平均粗糙度为73 μm，表面环氧涂层的附着力平均值达到2.56 MPa，比其他砂纸打磨后的涂层附着力要高；底材用60#砂纸和600#砂纸打磨后，平均粗糙度分别为127和21 μm，虽然粗糙度相差很大，但涂层附着力却很接近，分别为2.22和2.14 MPa。

表面粗糙程度影响涂层和底材的界面面积，因为涂层在底材上的附着力与实际的界面接触面积有关，表面粗糙度较大意味着涂层与基体可以在界面形成较深的界面扩散和更强的机械互锁，从而提高附着力，本实验中表面最粗糙的露出纤维布的涂层显示出了最高的附着力，采用较粗的240#砂纸和60#砂纸打磨的基体表面涂层附着力比600#砂纸的要高。但实验中用60#砂纸打磨的底材的涂层附着力比240#砂纸打磨的基体的涂层附着力要低。本文分析了另一个影响附着力的因素—底材的润湿性，润湿可被看作涂料和底材的密切接触程度。液体涂料对固态表面的润湿程度通过接触角 (θ) 来测定，当θ=0时液体在表面自由铺展，为完全润湿，因此接触角越小，涂层越易在基体表面附着即附着力越好[10]。本文以水为探测液体，用视频光学接触角测量仪测试不同表面状态的接触角，结果见表1。可以看到露出玻璃纤维布的玻璃钢基体具有最小的接触角62.42°，其次是240#砂纸打磨的底材表面，而采用60#砂纸和600#砂纸打磨的底材接触角比较大。接触角测试结果与附着力测试结果一致，都表明露纤维布的玻璃钢基体与涂层附着力最高，其次是用240#砂纸打磨的底材表面。综合以上结果，如果涂料不能良好润湿试件表面，就不能与样品表面粗糙形态形成良好啮合，从而表面粗糙度的增大可能会导致界面空隙增加，使涂层总体的附着力下降，这可能是60#砂纸打磨的表面附着力反而有所降低的原因。表面粗糙度与接触角的关系受到包括表面能、液体表面张力、表面粗糙度及表面形状轮廓等多种因素的影响，不同粗糙度下还可能发生亲水-疏水转化现象[12]，需要进一步深入探究。

表1 不同打磨方式下玻璃钢底材的接触角、粗糙度及其表面环氧涂层附着力

Table 1 Average adhesion force, contact angle values and roughness of epoxy coating on FRP with different surface states

Abrading mode	Adhesion force / MPa	Contact angle / deg	Roughness μm
60# paper	2.22	86.2	127
240# paper	2.56	71.37	73
600# paper	2.14	82.86	21
Fiber cloth exposed	2.74	62.42	---

3.2 不同种类涂层的附着力

分别在玻璃钢基材表面涂刷环氧漆、聚氨酯漆、乙烯基漆、聚硅氧烷漆和氟碳树脂漆5种类型的涂料，拉开法测试得到各涂层的附着力如图1所示。从图中可以看到氟碳树脂漆与玻璃钢基材具有最高的附着力6.38 MPa，聚氨酯漆和聚硅氧烷漆与基材的附着力也较高，达到3.30和3.10 MPa。环氧漆、乙烯基漆与基材的附着力相对较低，分别为2.56和1.95 MPa。

玻璃钢/涂层体系的附着力与涂层分子的极性具有一定的关系。由于玻璃钢表面具有羟基和羧基等极性官能团，如涂层中的极性官能团与玻璃钢表面的极性官能团产生化学结合作用就可以产生良好的结合力；另一方面，极性基团可以提高基体的表面张力，进而增强涂层的附着力。乙烯基漆以环氧树

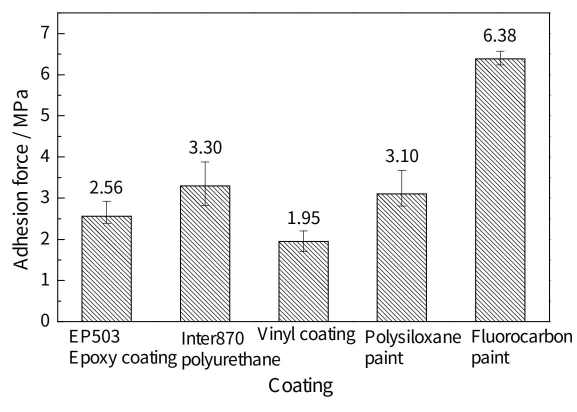


图1 不同种涂层在玻璃钢上的附着力比较

Fig.1 Adhesion forces of different coatings on FRP

脂为主体结构，仅末端连有乙烯基，固化后与EP503玻璃钢环氧漆结构相似，故两种涂层与玻璃钢之间附着力相近，同属一个级别；氟碳树脂漆中主要成分为羟基氟碳树脂，含有较多的卤键，从而使分子极性大大增强，因而显示出了较高的附着力；聚氨酯漆和聚硅氧烷漆固化后除含有与环氧漆固化后相同的酯键、醚键外，还含有氨酯键、硅氧键等极性键[13-17]，与环氧涂料相比显示出较高的涂层附着力。

图2显示了不同涂层试样在40 ℃的3.5%NaCl溶液中涂层附着力随浸泡时间的变化。可以看到，经过15 d浸泡所有涂层与玻璃钢基材的结合力都有明显降低，其中结合力最大的氟碳树脂涂层的涂层附着力发生较大的下降，而其他涂层的附着力随着浸泡时间的延长下降幅度相对较小。而15 d后，各涂层结合力的进一步降低，但降低速率则明显减缓。相比较而言，氟碳树脂涂层、聚氨酯涂层和聚硅氧烷涂层在浸泡后依然保持着较高的附着力。溶液渗透导致的涂层及基体的溶胀、缺陷及分子降解等因素可能是造成涂层/玻璃钢附着力降低的主要原因。浸泡初期，随着电解质溶液渗入涂层，导致涂层溶胀，涂层内部微孔隙增多，含水量增加，表现为阻抗谱上涂层的电阻降低，电容增大[18]。涂层内部残余溶剂、未完全交联的小分子、在溶液作用下降解产生的小分子等溶解于溶液中，会导致缺陷进一步增加，涂层屏蔽性能降低，与玻璃钢基材的结合力下降。当溶液渗透到玻璃钢/涂层界面后，可能引起界面甚至玻璃钢表面的溶胀等结构变化，导致涂层/玻璃钢体系附着力进一步降低。但浸泡后期，附着力的降低速度减缓，可能是因为涂层被溶液渗透饱和后，进一步的溶胀过程较缓慢。这一点与金属基材不同：对于金属表面的涂层来说，一旦溶液渗透到涂层/基体界面并致使基材腐蚀，生成的腐蚀产物会显著破坏界面的结合，造成涂层附着力在后期迅速降低[19-22]。

3.3 不同实验环境下的附着力结果

制备好的样板分别经过180 d、40 ℃的3.5% NaCl溶液浸泡，3000 h盐雾实验和3000 h湿热实验后，采用拉开法测量涂层与基体玻璃钢之间的附着力。结果见图3。5种漆在40 ℃盐水中浸泡6个月后，涂层附着力逐渐降低，其中氟碳树脂漆 (FC) 的涂层附着力发生较大的下降，而其他涂层的附着力随着浸泡时间的延长下降幅度较小，对比盐雾、湿热、高温浸泡实验后附着力测试结果，40 ℃的3.5% NaCl溶液浸泡实验导致涂层/玻璃钢体系附着力降低最明显。这可能是因为相对于盐雾、湿热环境，浸泡条件下水分子能够更快地渗透进入涂层并达到饱和，导致涂层/玻璃钢体系附着力降低较快。

3.4 红外光谱分析

对部分涂层体系测试了40 ℃的3.5%NaCl溶液浸泡和盐雾实验前后的红外光谱。图4是环氧/玻璃钢体系、聚氨酯/玻璃钢体系和乙烯基/玻璃钢体系、聚硅氧烷/玻璃钢体系和氟碳/玻璃钢体系分别经浸泡和盐雾实验前后的谱图。5种体系经过浸泡和盐雾环境实验后，都表现为1732 cm^{-1}处涂层固化形成的酯基中C=O伸缩振动峰和1249 cm^{-1}处的醚键C—O—C特征峰的减弱，而在3423 cm^{-1}处因涂层降解产生的O—H和N—H叠加而形成的振动峰的显

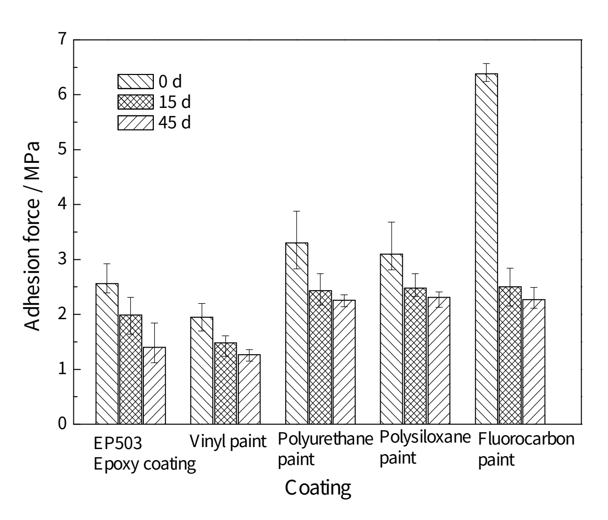


图2 不同涂层试样在40 ℃的3.5%NaCl溶液中涂层附着力随时间的变化

Fig.2 Variations of adhesion force of different coatings on FRP with time in 40 ℃, 3.5%NaCl solution

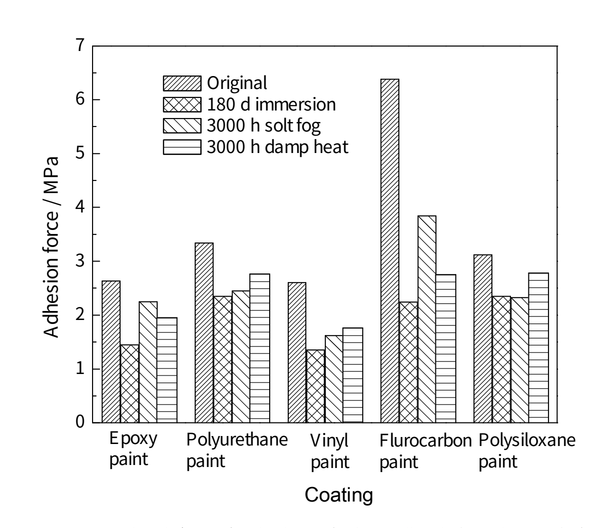
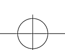


图3 不同类型腐蚀实验前后玻璃钢/典型涂层的附着力测试结果

Fig.3 Adhesion force of the coatings after different kinds of corrosion test



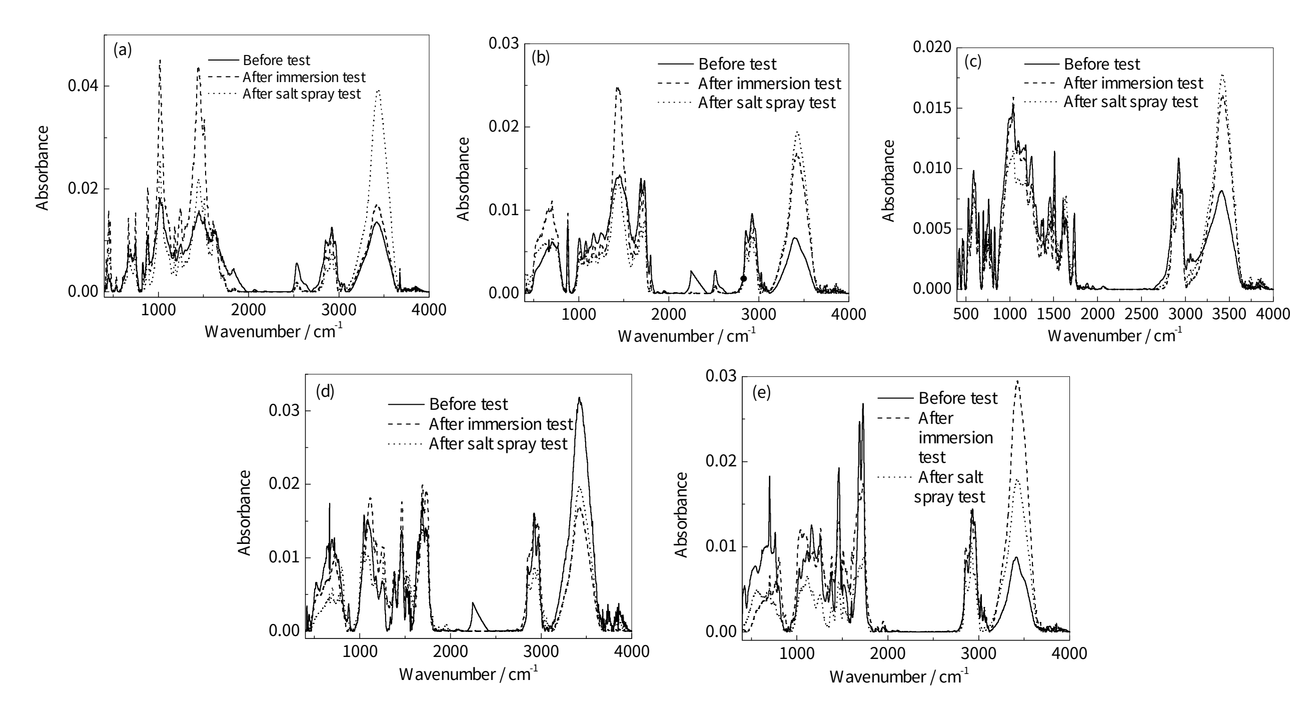


图4 不同涂层/玻璃钢体系浸泡、盐雾实验前后的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of typical coatings /FRP after immersion and salt fog tests: (a) epoxy coating/FRP, (b) polyurethane coating/FRP, (c) vinyl coating/FRP, (d) fluorocarbon/FRP, (e) polysiloxane paint

著增强[23,24]。图4中5种体系浸泡实验和盐雾实验后图谱相似,官能团吸收峰的积分面积变化不太大,但浸泡实验后吸收峰的变化程度要大于盐雾实验,表明浸泡试验对涂层体系的破坏程度要比盐雾实验大,这也与附着力的变化一致。

4 结论

(1) 玻璃钢与环氧涂层的附着力与玻璃钢表面的粗糙度和润湿性能有关,当玻璃纤维布外露时,涂层附着力最高;240#砂纸打磨表面后涂层附着力高于60#及600#砂纸打磨表面的涂层附着力。

(2) 涂层在玻璃钢表面的附着力与涂层中主要官能团的极性有关。含有极性较强的多卤素键的氟碳树脂漆表现出了较强的附着力,聚氨酯漆和聚硅氧烷漆固化后除含有与环氧漆固化后相同的酯键、醚键外,因含有氨酯键、硅氧键等极性键,与环氧漆相比显示出较高的涂层附着力。溶液浸泡过程中,玻璃钢与不同类型涂层的结合力在浸泡初期下降显著,而在浸泡中后期结合力降低速率趋缓。

(3) 对比40 ℃浸泡实验、盐雾试验和湿热实验的结果,40 ℃浸泡实验对涂层附着力降低的影响更大;红外光谱分析表明40 ℃浸泡与盐雾实验相比涂层内部的分子降解程度更明显。

参考文献

[1] 郑红琼, 张雄军. 玻璃钢制品表面涂装技术 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2002, (4): 40

[2] 徐维强. 玻璃钢制品表面涂装技术及涂料 [J]. 玻璃钢/复合材料, 1988, (3): 6

[3] 周诗彪. 玻璃钢表面耐候性涂料层材料NPB-1的研究 [J]. 常德师范学院学报 (自然科学版), 2000, (1): 13

[4] 刘雄亚. 透明玻璃钢表面防老化技术研究 [J]. 纤维复合材料, 2000, (3): 26

[5] 杨晓燕. 玻璃钢表面的涂装 [J]. 材料保护, 1997, 30(10): 9

[6] 刘丽红, 闫杰. 典型大气环境玻璃钢天线罩聚氨酯涂层工艺老化行为研究 [J]. 环境技术, 2011, (2): 40

[7] 曹京宜. 实用涂装基础及技巧 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[8] Heshmati M, Haghani R, Al-Emrani M. Environmental durability of adhesively bonded FRP/steel joints in civil engineering applications: State of the art [J]. Composites, 2015, 81B: 259

[9] Iovinella I, Prota A, Mazzotti C. Influence of surface roughness on the bond of FRP laminates to concrete [J]. Const. Build. Mater., 2013, 40(5): 533

[10] Coelho M R F, Sena-Cruz J M, Neves L A C. A review on the bond behavior of FRP NSM systems in concrete [J]. Const. Build. Mater., 2015, 93: 1157

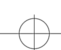
[11] GB/T 5210-85. 涂层附着力的测定法 拉开法 [S]

[12] 张云霞. 材料表面的接触角研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009

[13] 郑群锁. 低表面能防污涂料的进展 [J]. 材料开发与应用, 2001, 16(1): 33

[14] 何华. 家具用纤维板表面性能及其对漆膜附着力影响的研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2006

[15] 李芝华, 任冬燕, 丑纪能等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及红外光谱分析 [J]. 热固性树脂, 2006, 21(1): 8



[16] Yang X F, Vang C, Tallman D E, et al. Weathering degradation of a polyurethane coating [J]. Polym. Degrad. Stabil., 2001, 74(2): 341

[17] Perrin F X, Irigoyen M, Aragon E, et al. Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: Micro- ATR spectroscopic study [J]. Polym. Degrad. Stabil., 2000, 70(3): 469

[18] 庞然, 左禹, 唐聿明等. 环氧/聚氨酯涂层在4种环境中失效行为的EIS [J]. 化工学报, 2010, 61(10): 2657

[18] Deflorian F, Rossi S, Fedel M. Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering [J]. Corros. Sci., 2008, 50(8): 2360

[20] Zand B N, Mahdavian M. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203(12): 1677

[21] Huang W B, Lv P. Dependence of dynamic mechanical property and morghology of polyasparitic esters based polyurea on curing temperature [J]. Polym. Mater. Sci. Eng., 2010, 26(3): 71

[22] 谭家顶, 程珏, 郭晶等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响 [J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723

[23] 李松梅, 李湘澄, 辛长胜等. 循环加速腐蚀中紫外照射对环氧涂层老化行为的影响 [J]. 材料工程, 2014, 7(7): 60

[24] Nakanishi K, Solomon P H. Infrared Absorption Spectroscopy [M]. New York: Emerson-Adams Press, 2000

